



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 478 937 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- ⑬ Veröffentlichungstag der Patentschrift: 14.12.94 ⑮ Int. Cl. C03C 8/24, C03C 8/06
⑭ Anmeldenummer: 91113763.6
⑯ Anmeldetag: 16.08.91

⑩ **Keramischer Werkstoff zum Verblenden von metallischem Zahnersatz**

- ③ Priorität: 03.10.90 DE 4031168
④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.04.92 Patentblatt 92/15
⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
14.12.94 Patentblatt 94/50
⑥ Benannte Vertragssstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE
⑦ Entgegenhaltungen:
FR-A- 955 091
US-A- 4 349 692

WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 8251,
Derwent Publications Ltd., London, GB; AN
82-11217J & SU-A-908 355 (MIROSHNICH) 28.
Februar 1982

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no.
426 (C-542)(3273) 10. November 1988 & JP-
A-63 156 036 (KOBE STEEL LTD.) 29. Juni
1988

- ⑧ Patentinhaber: DEGUSSA AG
Weissfrauenstrasse 9
D-60311 Frankfurt (DE)

Patentinhaber: DUCERA DENTAL-GESELL-
SCHAFT mbH
Rodheimer Strasse 7
D-61191 Rosbach (DE)

- ⑨ Erfinder: Die Erfinder haben auf Ihre Nen-
nung verzichtet

- ⑩ Vertreter: Weber, Wolfgang
Degussa AG
Fachbereich Patente
Rodenhacher Chaussee 4
Postfach 1345
D-63403 Hanau (DE)

EP 0 478 937 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen keramischen Werkstoff zum Verblenden von metallischen Zahnersatz aus niedrigschmelzenden Goldlegierungen oder Titan mit einer Verarbeitungstemperatur von $770^{\circ}\text{C} \pm 70^{\circ}\text{C}$ und einem auf die jeweilige Dentallegierung einstellbaren Wärmeausdehnungskoeffizienten α zwischen 20 und 500°C von $8 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ bis $9 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ bzw. $18 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ bis $17,5 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$.

In der Zahnheilkunde werden seit vielen Jahren nach Art einer Emaillierung auf metallischen Gerüsten (Kronen, Brücken) keramische Schichten als Verblendung vorgenommen, um ein natürliches Aussehen des Zahnersatzes zu erreichen. Dabei werden keramische Pulver als wässriger Schlicker auf das metallische Gerüst aufgetragen und bei hohen Temperaturen gebrannt. Dabei ist es wichtig, daß die Brenntemperatur (Verarbeitungstemperatur) der keramischen Masse wenigstens 100°C unterhalb der Solidustemperatur des Werkstoffes des Metallgerüstes liegt und der Wärmekausdehnungskoeffizient der keramischen Masse im Bereich 20 bis 500°C geringfügig kleiner als der des Metallwerkstoff ist, damit beim Aufbrennen und Abkühlen keine Risse in der Verblendschicht entstehen.

Neuerdings finden gelbe Goldlegierungen mit Goldgehalten zwischen 70 und 85 % Anwendung in der Zahntechnik, die Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 16 und $17,5 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ besitzen. Daneben werden Titanwerkstoffe eingesetzt mit Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 9 und $10 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Außerdem besitzen diese Goldlegierungen Solidustemperaturen im Bereich von $870\text{--}940^{\circ}\text{C}$ bzw. bei Titanwerkstoffen ist es wichtig, beim Einbrennen unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur von etwa 880°C zu bleiben.

Keramische Massen, die diese Bereiche des Wärmeausdehnungskoeffizienten abdecken und gleichzeitig eine Verarbeitungstemperatur im Bereich von etwa $700\text{--}840^{\circ}\text{C}$ besitzen, sind als Verblendmaterialien für metallischen Zahnersatz bisher nicht bekannt geworden.

Aus der FR-A-955091 sind Spezialgläser für Geräte, insbesondere für Kathodenstrahlröhren bekannt, die aus 53 bis 75 % SiO_2 , 3 bis 15 % Al_2O_3 , 0,1 bis 13 % K_2O , 0,1 bis 17 % Na_2O , 0,5 bis 2 % Li_2O , 0 bis 28 % BaO und 0,5 bis 2,5 % Fluor bestehen. Solche Spezialgläser sind nicht für das Verblenden von metallischem Zahnersatz einsetzbar, auch wenn sie einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von 8 bis $10 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ besitzen.

In der US-A 4,349,692 wird ein Glas für elektrische Einschmelzdrähte beschrieben, das aus 63 bis 68 % SiO_2 , 3 bis 8 % Al_2O_3 , 8 bis 9 % K_2O , 0,5 bis 6 % Na_2O , 0,5 bis 1,5 % Li_2O , 2 bis 4 % BaO , 5 bis 7 % SrO , 2 bis 4 % CaO , 0,5 bis 1,5 % MgO ,

0,5 bis 1,5 % TiO_2 und 0,5 bis 1,5 % B_2O_3 besteht. Auch solche Gläser sind nicht als Verblendmaterial für metallischen Zahnersatz einsetzbar.

- 5 s Aus den Patent Abstracts of Japan, vol. 12, no. 248 (C-542)(3271) vom 10.11.1988 ist ein Verblendmaterial für Zahnersatz aus Titan bekannt, das 45 bis 65 % SiO_2 , 2 bis 10 % B_2O_3 , 10 bis 20 % Al_2O_3 , insgesamt 7 bis 20 % Na_2O , K_2O und Li_2O und 1 bis 10 % CaO , MgO und BaO enthält. Diese Verblendmaterialien haben sich in der Praxis allerdings nicht bewährt.
- 10 t Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen keramischen Werkstoff zum Verblenden von metallischem Zahnersatz aus niedrigschmelzenden Goldlegierungen und Titan zu entwickeln, der eine Verarbeitungstemperatur von $770^{\circ}\text{C} \pm 70^{\circ}\text{C}$ und einen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 20 und 500°C aufweist, der auf Werte zwischen $8 \cdot 10^{-6}$ und $9 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ bzw. $18 \cdot 10^{-6}$ und $17,5 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ einstellbar ist.

Diese Aufgabe wird für Goldlegierungen mit Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 16 und $17,5 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ von keramischen Werkstoffen mit folgender Zusammensetzung gelöst: 60-68 Gew.% SiO_2 , 10-15 Gew.% Al_2O_3 , 0,7-1,5 Gew.% B_2O_3 , 0-0,5 Gew.% Sb_2O_3 , 0-0,5 Gew.% BaO , 0,1-0,5 Gew.% CaO , 9-12 Gew.% K_2O , 9-11 Gew.% Na_2O , 0,8-1,4 Gew.% Li_2O und 0,2-0,4 Gew.% F_2 .

- 15 u Besonders bewährt haben sich folgende Zusammensetzungen: 62-65 Gew.% SiO_2 , 12-15 Gew.% Al_2O_3 , 0,8-1,2 Gew.% B_2O_3 , 0-0,2 Gew.% Sb_2O_3 , 0-0,4 Gew.% CeO_2 , 0-0,1 Gew.% BaO , 0,2-0,4 Gew.% CaO , 9-11 Gew.% K_2O , 9-11 Gew.% Na_2O , 0,8-1,2 Gew.% Li_2O und 0,2-0,4 Gew.% F_2 .

Für Titan und Titanlegierungen mit Wärmeausdehnungskoeffizienten von $9 \cdot 10 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ verwendet man keramische Werkstoffe mit folgenden Zusammensetzungen: 68-75 Gew.% SiO_2 , 5-8 Gew.% Al_2O_3 , 2-2,5 Gew.% B_2O_3 , 0,3-0,9 Gew.% Sb_2O_3 , 0-0,2 Gew.% CeO_2 , 1,5-2,5 Gew.% BaO , 0-0,3 Gew.% CaO , 7-11 Gew.% K_2O , 6-10 Gew.% Na_2O , 0,55-0,75 Gew.% Li_2O und 0,8-1,0 Gew.% F_2 .

- 20 v Besonders bewährt haben sich Zusammensetzungen mit 70-72 Gew.% SiO_2 , 5-7 Gew.% Al_2O_3 , 2,1-2,4 Gew.% B_2O_3 , 0,4-0,6 Gew.% Sb_2O_3 , 1,8-2,2 Gew.% BaO , 0-0,1 Gew.% CaO , 7-9 Gew.% K_2O , 7-9 Gew.% Na_2O , 0,55-0,75 Gew.% Li_2O und 0,8-1,0 Gcw.% F_2 .

Diese keramischen Werkstoffe besitzen alle eine Verarbeitungstemperatur im Bereich zwischen 700 und 840°C .

Folgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

- 25 x 1. Eine gelbe Dentallegierung aus 77 % Gold, 9 % Silber, 2 % Palladium, 4,3 % Platin, 4,5 % Kupfer, 2 % Indium und 1,2 % Zink mit einer Solidustemperatur von 900°C und einem Wär-

meausdehnungskoeffizienten von $16,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ wurde mit einer keramischen Masse der Zusammensetzung 63,2 % SiO₂, 12,8 % Al₂O₃, 0,8 % B₂O₃, 0,2 % Sb₂O₃, 0,2 % CeO₂, 0,1 % BaO, 0,3 % CaO, 10,6 % K₂O, 10,4 % Na₂O, 1,1 % Li₂O und 0,3 % Fluorid bei 770 °C verblendet.

Die keramische Masse besaß einen dilatometrischen Erweichungspunkt von 550 °C, einen Glaspunkt von 480 °C und einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $16,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Nach dem Aufbrennen hatte die keramische Masse eine sehr gute Oberflächenstruktur, die über dem gewohnten Niveau der bekannten Keramiken lag, während die Transparenz mit diesen Massen vergleichbar war.

Der Scherfest nach Entwurf DIN 13927 beträgt 34N/mm². Dieser Wert liegt im Vergleich zu anderen Aufbrennlegierungen und normalen Metallkeramikmassen im mittleren Bereich.

Die Verbundprüfung (qualitativer Hafttest) nach ISO 9693,2 und Entwurf DIN 13927 wird überragend bestanden.

Die Hydrolysebeständigkeit - 16 Stunden kochen in 4%iger Essigsäure nach ISO 9693,2 und DIN 13925 bzw. Entwurf DIN 13927 - ergab praktisch keinen wägbaren Masseverlust. Der Glanzzustand der Probekörper ist praktisch unverändert.

Die Biegefestigkeit nach DIN 13925 und ISO 9693,2 liegt bei 75 N/mm² und somit ca. 50 % über der nach DIN und ISO geforderten Mindestbiegefestigkeit von 50 N/mm².

2. Ein Titan-Brückengerüst mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ wurde mit einer keramischen Masse der Zusammensetzung 72,5 Gew.% SiO₂, 4,5 Gew.% Al₂O₃, 2,5 Gew.% B₂O₃, 0,3 Gew.% Sb₂O₃, 2,2 Gew.% BaO, 7,5 Gew.% K₂O, 9,0 Gew.% Na₂O, 0,7 Gew.% Li₂O und 0,8 Gew.% Fluorid bei 720 °C verblendet.

Die keramische Masse besitzt einen dilatometrischen Erweichungspunkt von 570 °C, einen Glaspunkt von 480 °C und einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $8,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Nach Einbrennen war die Transparenz sowie auch die Oberflächenstruktur der keramischen Massen bestehend gut und lagen über dem gewohnten Niveau der normalen Metallkeramikmassen. Der Scherfest nach Entwurf DIN 13927 betrug im Durchschnitt 30 N/mm².

Die Verbundprüfung (qualitativer Hafttest) nach ISO 9693,2 und Entwurf DIN 13927 wurde überragend bestanden. Die Hydrolysebeständigkeit, 16 Stunden kochen in 4%iger Essigsäure nach ISO 9693,2 und DIN 13925 bzw. Entwurf DIN 13927, ergab praktisch keinen wägbaren Masseverlust. Der Glanzzustand der Probekör-

per war praktisch unverändert. Die Biegefestigkeit nach DIN 13925 und ISO 9693,2 lag bei 85 N/mm² und somit ca. 70 % über der nach DIN und ISO geforderten Mindestbiegefestigkeit von 50 N/mm².

Patentansprüche

1. Keramischer Werkstoff zum Verblenden von metallischem Zahnersatz aus niedrigschmelzenden Goldlegierungen mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen $16 \cdot 10^{-6}$ und $17,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und einer Verarbeitungstemperatur von 770 ± 70 °C.

dadurch gekennzeichnet,
daß er sich zusammensetzt aus: 60 bis 68 Gew.% SiO₂, 10 bis 15 Gew.% Al₂O₃, 0,7 bis 1,5 Gew.% B₂O₃, 0 bis 0,5 Gew.% Sb₂O₃, 0 bis 0,5 Gew.% CeO₂, 0 bis 0,5 Gew.% BaO, 0,1 bis 0,5 Gew.% CaO, 9 bis 12 Gew.% K₂O, 9 bis 11 Gew.% Na₂O, 0,8 bis 1,4 Gew.% Li₂O und 0,2 bis 0,4 Gcw.% F₂.

2. Keramischer Werkstoff nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

daß er sich zusammensetzt aus: 62 bis 65 Gew.% SiO₂, 12 bis 15 Gew.% Al₂O₃, 0,8 bis 1,2 B₂O₃, 0 bis 0,2 Gew.% Sb₂O₃, 0 bis 0,4 Gew.% CeO₂, 0 bis 0,1 Gew.% BaO, 0,2 bis 0,4 CaO, 9 bis 11 Gew.% K₂O, 9 bis 11 Gew.% Na₂O, 0,8 bis 1,2 Gew.% Li₂O und 0,2 bis 0,4 Gew.% F₂.

3. Keramischer Werkstoff zum Verblenden Von metallischem Zahnersatz aus Titan und Titanlegierungen mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen $8 \cdot 10^{-6}$ und $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und einer Verarbeitungstemperatur von 770 ± 70 °C.

dadurch gekennzeichnet,
daß es sich zusammensetzt aus: 68 bis 75 Gew.% SiO₂, 4 bis 8 Gew.% Al₂O₃, 2 bis 2,5 Gew.% B₂O₃, 0,3 bis 0,9 Gew.% Sb₂O₃, 0 bis 0,2 Gew.% CeO₂, 1,5 bis 2,5 Gew.% BaO, 0 bis 0,3 Gew.% CaO, 7 bis 11 Gew.% K₂O, 6 bis 10 Gew.% Na₂O, 0,55 bis 0,75 Gew.% Li₂O und 0,8 bis 1,0 Gew.% F₂.

4. Keramischer Werkstoff nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,

daß er sich zusammensetzt aus: 70 bis 74 Gew.% SiO₂, 4 bis 7 Gew.% Al₂O₃, 2,1 bis 2,4 Gew.% B₂O₃, 0,4 bis 0,6 Gew.% Sb₂O₃, 1,8 bis 2,2 Gew.% BaO, 0 bis 0,1 Gew.% CaO, 7 bis 9 Gew.% K₂O, 7 bis 9 Gew.% Na₂O, 0,55 bis 0,75 Gew.% Li₂O und 0,8 bis 1,0 Gew.% F₂.

Claims

1. Ceramic material for facing metal dentures made from low-melting gold alloys with a coefficient of thermal expansion between 16×10^{-6} and $17.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and a processing temperature of $770 \pm 70^\circ\text{C}$ characterised in that

it consists of: 80 to 88 wt.% SiO_2 , 10 to 15 wt.% Al_2O_3 , 0.7 to 1.5 wt.% B_2O_3 , 0 to 0.5 wt.% Sb_2O_3 , 0 to 0.5 wt.% CeO_2 , 0 to 0.5 wt.% BaO , 0.1 to 0.5 wt.% CaO , 9 to 12 wt.% K_2O , 9 to 11 wt.% Na_2O , 0.8 to 1.4 wt.% Li_2O and 0.2 to 0.4 wt.% F_2 .

2. Ceramic material according to Claim 1, characterised in that

it consists of: 62 to 65 wt.% SiO_2 , 12 to 15 wt.% Al_2O_3 , 0.8 to 1.2 wt.% B_2O_3 , 0 to 0.2 wt.% Sb_2O_3 , 0 to 0.4 wt.% CeO_2 , 0 to 0.1 wt.% BaO , 0.2 to 0.4 wt.% CaO , 9 to 11 wt.% K_2O , 9 to 11 wt.% Na_2O , 0.8 to 1.2 wt.% Li_2O and 0.2 to 0.4 wt.% F_2 .

3. Ceramic material for facing metal dentures made from titanium and titanium alloys with a coefficient of thermal expansion between 8×10^{-6} and $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and a processing temperature of $770 \pm 70^\circ\text{C}$ characterised in that

it consists of: 68 to 75 wt.% SiO_2 , 4 to 8 wt.% Al_2O_3 , 2 to 2.5 wt.% B_2O_3 , 0.3 to 0.9 wt.% Sb_2O_3 , 0 to 0.2 wt.% CeO_2 , 1.5 to 2.5 wt.% BaO , 0 to 0.3 wt.% CaO , 7 to 11 wt.% K_2O , 6 to 10 wt.% Na_2O , 0.55 to 0.75 wt.% Li_2O and 0.8 to 1.0 wt.% F_2 .

4. Ceramic material according to Claim 3, characterised in that

it consists of: 70 to 74 wt.% SiO_2 , 4 to 7 wt.% Al_2O_3 , 2.1 to 2.4 wt.% B_2O_3 , 0.4 to 0.6 wt.% Sb_2O_3 , 1.8 to 2.2 wt.% BaO , 0 to 0.1 wt.% CaO , 7 to 9 wt.% K_2O , 7 to 9 wt.% Na_2O , 0.55 to 0.75 wt.% Li_2O and 0.8 to 1.0 wt.% F_2 .

Revendications

1. Matière céramique destinée à recouvrir une prothèse dentaire métallique composée d'alliages en or à bas point de fusion, ayant un coefficient de dilatation thermique compris entre 16.10^{-6} et $17.5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et une température de traitement de $770 \pm 70^\circ\text{C}$, caractérisée en ce qu'elle est composée de :

60 à 68 % en poids de SiO_2
10 à 15 % en poids d' Al_2O_3
0,7 à 1,5 % en poids de B_2O_3
0 à 0,5 % en poids de Sb_2O_3

0 à 0,5 % en poids de CeO_2
0 à 0,5 % en poids de BaO
0,1 à 0,5 % en poids de CaO
9 à 12 % en poids de K_2O
9 à 11 % en poids de Na_2O
0,8 à 1,4 % en poids de Li_2O
0,2 à 0,4 % en poids de F_2

2. Matière céramique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est composée de :

62 à 65 % en poids de SiO_2
12 à 15 % en poids d' Al_2O_3
0,8 à 1,2 % en poids de B_2O_3
0 à 0,2 % en poids de Sb_2O_3
0 à 0,4 % en poids de CeO_2
0 à 0,1 % en poids de BaO
0,2 à 0,4 % en poids de CaO
9 à 11 % en poids de K_2O
9 à 11 % en poids de Na_2O
0,8 à 1,2 % en poids de Li_2O
0,2 à 0,4 % en poids de F_2

3. Matière céramique destinée à recouvrir une prothèse dentaire métallique composée de titane et d'alliages de titane, ayant un coefficient de dilatation thermique compris entre 8.10^{-6} et 9.10^{-6} K^{-1} et une température de traitement de $770 \pm 70^\circ\text{C}$, caractérisée en ce qu'elle est composée de

68 à 75 % en poids de SiO_2
4 à 8 % en poids d' Al_2O_3
2 à 2,5 % en poids de B_2O_3
0,3 à 0,9 % en poids de Sb_2O_3
0 à 0,2 % en poids de CeO_2
1,5 à 2,5 % en poids de BaO
0 à 0,3 % en poids de CaO
7 à 11 % en poids de K_2O
6 à 10 % en poids de Na_2O
0,55 à 0,75 % en poids de Li_2O
0,8 à 1,0 % en poids de F_2

4. Matière céramique selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle est composée de :

70 à 74 % en poids de SiO_2
4 à 7 % en poids d' Al_2O_3
2,1 à 2,4 % en poids de B_2O_3
0,4 à 0,6 % en poids de Sb_2O_3
1,8 à 2,2 % en poids de BaO
0 à 0,1 % en poids de CaO
7 à 9 % en poids de K_2O
7 à 9 % en poids de Na_2O
0,55 à 0,75 % en poids de Li_2O
0,8 à 1 % en poids de F_2